

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212018

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/08	K A B	7242-4 J		
C 0 8 J 5/00		7016-4 F		
C 0 8 L 101/00				
H 0 5 K 1/03	G	7011-4 E		

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-37256

(22)出願日 平成5年(1993)1月14日

(71)出願人 591150580

古屋 泰文

宮城県仙台市青葉区三条町14-1-33

(71)出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(72)発明者 古屋 泰文

宮城県仙台市青葉区三条町14-1-33

(72)発明者 増本 健

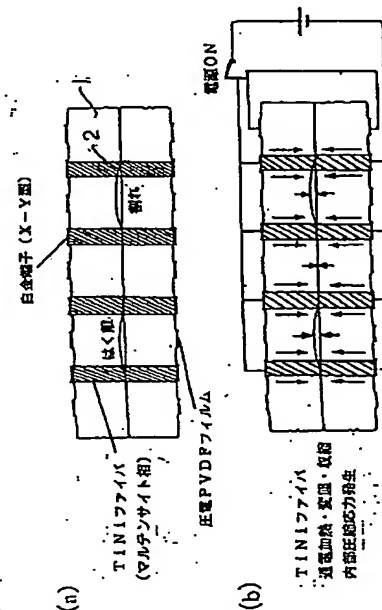
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(54)【発明の名称】 高分子基複合機能性材料

(57)【要約】

【目的】 高温での材料強化や制振性、さらには内部損傷の自己修復機能が付与された高分子基複合機能性材料を提供する。

【構成】 逆変態温度以下での低温側マルテンサイト相の形状記憶合金材料繊維素子2を高分子母材1内部に組み込み、材料強化と制振性を高めると同時に、埋め込み繊維の電気抵抗や表面貼付した圧力（ひずみ）センサの変化を常時計測し、異常時に埋め込みファイバを通電加熱などにより加熱させて、形状記憶収縮力を利用して内部き裂・空洞などの欠陥を自己閉鎖出来るような外環境変化に応答可能な高次機能性高分子基複合材料。特に、形状記憶合金の作製にあたり、その合金系溶湯を $10^2 \sim 10^6$ ℃/secの範囲で急冷凝固させて得られる金属結晶質を有する範囲の形状記憶合金系材料素子を母材内に混合・配列させ、高性能化させた高分子基複合機能性材料。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 逆変態終了温度以下の少なくとも一種類以上の形状記憶合金材料を母材表面に配列接合・付設もしくは母材内に配列・混合させた高分子基複合材料

【請求項2】 変態終了点以下の温度で塑性的伸びを付与されてなる少なくとも一種類以上の形状記憶合金材料素子を母材表面に配列接合・付設もしくは母材内に配列・混合させた高分子基複合材料

【請求項3】 形状記憶合金の作製にあたり、その合金系溶湯を $10^2 \sim 10^6$ ℃/secの範囲で急冷凝固させて得られる金属結晶質を有する範囲の形状記憶合金系材料素子を母材内に混合・配列させた請求項1、2記載の金属基複合材料

【請求項4】 逆変態終了点以下の温度で塑性的伸びを付与されてなる少なくとも一種類以上の第一の形状記憶合金と、第一の形状記憶合金の逆変態終了点以上の逆変態開始点を有する少なくとも一種類以上の第二の形状記憶合金とを混合させた請求項1、2、3記載の金属基複合材料

【請求項5】 第三の複合強化材料素子として炭素繊維を混合させた請求項1、2、3、4記載の高分子基複合材料

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、強度と防振性向上のみならず、材料内部の応力や温度さらにはき裂や空洞などの内部損傷・欠陥を自己修復出来る、外環境温度や応力変化に应答可能で、材料自体が上記の複数機能をそなえた高次高分子基複合機能材料の開発に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 高分子（ポリマ）基複合材料には、ガラス繊維や炭素繊維をプラスチック母材内部に混合・配列させ、そのポリマ特有の軽量化・高耐食性ととともに強度をさらに上げて構造材料として広範囲で使用されている。例えば、建築資材、船艇・船舶、自動車・車両、航空・宇宙関係などの機械構造物の構成材料、パイプ・タンク類、耐食機器・装置類、電気・電子部品、雑貨類などである。

【0003】 また、高分子（ポリマ）材料は、一般に高い減衰能（ダンピング特性）を有している。この機能を生かした形での吸音・遮音材料、制振材料、工業的利用も最近では多くなって来ている。例えば、制振鋼板、防振ゴム、発泡プラスチック（発泡ポリウレタンなど）はその代表的な例である。

【0004】 一版に、ポリマ材料には、金属材料に比べて2～3オーダー（100～1000倍）の大きな減衰能（損失係数＝ダンピング）性を有しているが、その最大領域は一般には100℃以上でのガラス転移温度付近にあり、それよりも低温度側のガラス領域や高温側ゴム領

域での減衰能は余り高くなく、ガラス転移領域の広域化が可塑化、共重合化などにより図られている。しかし、建築材料などの使用温度である室温領域までの高減衰能化はポリマの本質的な構造上の問題も絡みなかなか進んでいないのが現状である。また、高減衰（ダンピング）性を示すガラス転移領域では、ポリマは軟化して強度が急激に低下してしまい、その温度領域でのポリマ単体からなる強度と減衰性を兼ね備えた構造材料としての可能性は依然小さいのが現状である。

【0005】 また、材料の透過損失（ダンピング・ロス）は、一般的にその部材の剛性、質量、内部摩擦に影響される。その例を図1に示すが、極低周波数（ $f_o$ 以下）では、合剛性支配で、中振動域（ $f_o \sim f_n$ ）では材料の固定条件などに起因する共振（ $f_n$ ）の影響を受ける。さらに高周波数域（ $f_n$ 以上）になると透過損失（ダンピング・ロス）は質量の支配となり質量増加とともに増加する。その際に、材料弾性率に起因する共振点（ $f_c$ ）が生じ、その狭い周波数部分では透過損失の低下が生じることにもなる。

【0006】 そのために、実際、ポリマ母材よりも高い剛性を示すガラス繊維や炭素繊維を混合して低周波域での剛性を高めたり、高周波数域への質量増加のために $Fe_2O_3$ や $ZnO$ 粉末を充填して密度を上げる処置が工夫されている。しかし、図1からも分かるように、材料自体の内部摩擦を大きくすれば、ほぼ全ての周波数領域での透過損失（ダンピング・ロス）を向上できることがわかるので、内部摩擦の増加対策はポリマ系材料でも制振性向上への有効な手段といえる。

【0007】 また、最近では、航空機産業、原子力発電、化学プラントなど、突発的な破壊により社会的・環境問題的に大きな損害を被る恐れのある産業では、上記の高強度化と防振性のみならず、材料内部の応力や温度を材料側自体からの信号取得により常時モニター（＝自己診断性）出来て、さらにはき裂や空洞などの内部損傷・欠陥を低減（＝自己修復性）出来るような、外環境温度や応力変化に应答可能で、材料自体が上記の複数機能をそなえた高次高分子基複合機能材料が期待されてきている。

**【発明が解決しようとする課題】**

【0008】 本発明では、上記の様々な高分子（ポリマ）系材料の材料改善やそれを用いた構成機器・部材の破損や事故防止に向けて解決すべき材料学的課題になって来ている、①中温度域までの強度向上、②低温から中温度域レベルでの高減衰性の確保、③使用中のポリマ材料内部状態（温度・応力）の把握・自己診断機能、④使用中の内部での欠陥・損傷の自己修復機能 など、高次元の材料機能付与をポリマ系材料に組み込もうとするものである。

**【発明を解決するための手段】**

【0009】 本発明では、上記の様々な高分子（ポリ

マ)系材料に要求されてきている高次元の材料機能付与を、ポリマ表面もしくはその内部に形状記憶合金系素子(繊維、微粒子、薄膜など)を混合・配列させた複合材料を作製することで可能ならしめるものである。すなわち、形状記憶合金系に一般的に起る変態現象による低温から高温化に伴う材料強度と剛性向上、材料自体の電気抵抗変化、さらにはポリマ母材内部での形状記憶素子収縮強化作用、ポリマ母材と形状記憶素子との剛性の相違と混合形状記憶素子自体の高減衰性を組み合わせた相乗効果を利用する材料設計により、本発明の高分子基複合機能性材料が可能になるわけである。

#### 【0010】

【作用】一般に、合金系の形状記憶現象は熱弾性型マルテンサイト(M)変態に起因する。これは、転位形成による結晶すべり(slip)によるものではなく、熱吸収に付随して起こる相境界面や双晶界面の移動を伴うせん断的ずれ(shear)運動に起因しており、結晶粒径よりもはるかに小さな兄弟晶(バリエント)が形成される。それは、外的な熱や応力ひずみエネルギー吸収によって可逆的に元の結晶構造状態に戻ることが出来る。これが、形状記憶効果発現の原因である。鋼などでの焼き入れにより起こるマルテンサイト変態M相とは異なり、形状記憶合金系での低温M相は高温での安定オーステナイト(A)母相よりも1/2から1/3程度柔らかく変形が容易である。すなわち、低温から高温になるにつれて形状記憶合金では剛性率が2~3倍程度上昇する。また、この際に予ひずみを付与して、その変形を拘束した場合には、逆に2~3倍程度の大きな回復力が得られることになる。この温度上昇に伴う材料強化現象が通常の金属材料での高温低強度・軟化現象とは大きく異なる点であり、この特異な現象(=熱弾性的マルテンサイト変態)を利用して、ポリマ系複合材料の材料強化や複合材内部の剛性の相違を利用した高減衰性発現が可能になるわけである。

【0011】なお、形状記憶合金の熱弾性的変態における各変態温度を以下に記号で示す。低温側マルテンサイト変態終了、開始温度をM<sub>f</sub>、M<sub>s</sub>、高温側で安定な母相オーステナイト変態(逆変態)開始、終了温度をA<sub>s</sub>、A<sub>f</sub>と呼ぶ。これらの形状記憶合金系での温度変化に伴う材料特性発現を図2にまとめて示した。また、低温マルテンサイト相では、微細な双晶変態相、兄弟結晶(バリエント)が形成され、かつそれらの境界は外的な熱や応力により非常に動き易く、お互いに干渉しあっている。この時の、低温マルテンサイト相での応力~ひずみ曲線のヒステリシスは非常に大きくなり、そのひずみエネルギーは、材料内部に吸収され熱として外部に散逸されるので、低温相ほど形状記憶合金自体も内部摩擦が大きく高減衰材料となる。一般的な金属材料と比較して一連の形状記憶合金が減衰能および強度の両方が極めて大きな特長を有する材料であることを図3に黒印で示

す。このことから熱弾性型相変態合金である形状記憶合金(SMA)系材料が、機械・構造物用の環境問題として最近重要な課題となってきた振動制御、騒音抑制を行うための一つの構成材料要素としての可能性を見出すことも出来るわけである。

【0012】さらに、形状記憶合金は一般的に金属間化合物(Intermetallic Compound)なので脆くて硬い性質があり、耐摩耗性は一般に高い傾向がある。

【0013】さて、形状記憶現象に伴う大きな回復力を利用して、本発明の高分子基形状記憶繊維複合材料を強化するプロセスを模式的に図4に示す。予め低温マルテンサイト相状態で伸びひずみ(図中ε)を与えた形状記憶TiNi合金を埋め込んだ高分子複合材料をオーステナイト(A)域まで加温すると、内在TiNi繊維は逆変態を起こして収縮し母材内部に圧縮応力が発生し、かつTiNi繊維の剛性の向上も起こるので、相乗的に複合材料は強化出来ることがわかる。

【0014】本発明の複合材料は、形状記憶強化のための加熱・熱処理後にM<sub>f</sub>以下の低温に置かれれば、再びM相としての制振性も現れてくるはずだが、さらに環境温度に影響されない制振性を付与するためには、第2の変態温度の高いSMA素子を混合させる必要がある。また、本材料の破壊靱性、強度向上のためには、第3の混合素子として炭素繊維などの添加が効果的である。

#### 【0015】

【実施例】本発明の実施例について、図5に航空機翼などでの形状記憶TiNi繊維強化複合材料での、内在損傷割れ・欠陥などへの能動的閉鎖作用例を示す。複合材表面での歪ゲージや圧電素子PVDFフィルムからの設定値以上の変形や圧力信号を検知して、TiNiファイバに通電加熱を行い、TiNiファイバの収縮により、欠陥としてのき裂、空洞などを閉鎖出来るわけである。また、ポリマが母材の場合は、その絶縁性を利用して、図6に示される様に埋設ファイバの相変態に伴う電気抵抗変化から、この複合材料内部の発生応力・ひずみ・温度状態などが非破壊的に把握出来ることになり、この埋設ファイバ自体をセンサとしても利用出来る。

【0016】図7には、エポキシ系ポリマ母材中にTiNi系長繊維を配列させた複合材料板の外観図で、一端を自由振動させた場合の表面貼付歪ゲージ出力の動特性とその減衰性を測定した。図8に示される様に複合板表面での変位振幅の減衰性の明確な増加が確認出来た。さらに、図9に示される様に、単ロール液体急凝固(メルト・スパン)法により作製したTiNi系合金薄帯は従来の溶解・加工法による材料よりも大幅な減衰(内耗)性の向上が可能であり、室温付近ではポリカーボネイト(PC)材料よりも10倍程度高いことがわかった。このように急凝固法により、合金薄帯でのtanδは大幅に向上して、複合材料化のための形状記憶素子

として最適である。

【0017】

【発明の効果】本発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。本発明の高分子基複合機能性材料は、埋め込まれた形状記憶合金素子の相変態と材料機能特性を生かした形で、高分子（ポリマ）系材料で不可避免的な温度上昇に伴う強度低下を抑えられるのみならず、ポリマ母材と形状記憶素子間での剛性の相違による高制振性、さらには、埋め込み素子自体の電気抵抗変化を利用した自己診断性、または事故などの際の異常な温度上昇を自らが検知して、内在形状記憶合金素子が収縮して、き裂なども閉鎖できる自己修復機能が付与できる。

【0018】それゆえに、高温での材料強度向上や軽量化が必要な部分、騒音・振動問題などが深刻になっている各種高分子系材料、すなわち、建築材料、船艇、船舶、航空機・宇宙、自動車、車両、化学大型プラントなど機械構造物の構成材料、パイプ・タンク類、耐食機器・装置類、電気・電子部品、雑貨類などの機械・電子部品、制振、吸音マットとしてなど広い用途が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】透過損失と質量、弾性率（剛性）、内部摩擦の関係

【図2】形状記憶合金系材料（図中の黒丸）の高強度と高制振性

【図3】形状記憶合金（SMA）での温度変化に伴う材料特性

【図4】形状記憶複合材料の材料設計と加工プロセス

【図5】高分子基形状記憶繊維強化複合材料での内在割れの能動的閉鎖例

【図6】高分子基形状記憶TiNi長繊維複合材料の歪量と電気抵抗変化

【図7】カーボン／エポキシ母材中に形状記憶アクチュエータ繊維を埋め込んだ複合材料例（片持ち梁）

【図8】高分子基形状記憶複合材料での振動減衰性の向上

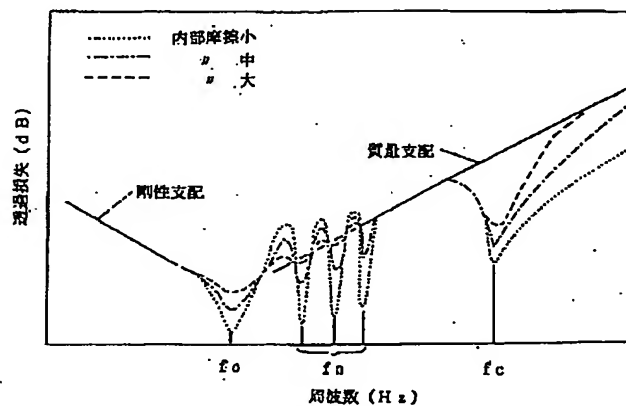
【図9】液体急凝固TiNi合金での内耗（ $\tan \delta$ ）の上昇

【符号の説明】

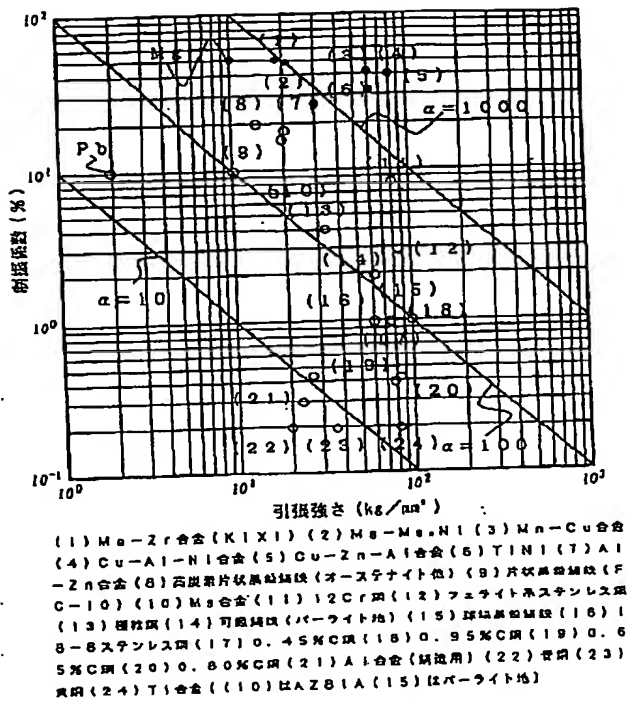
- 1 形状記憶合金素子（繊維）
- 2 高分子母体
- 3 ひずみゲージ

【図1】

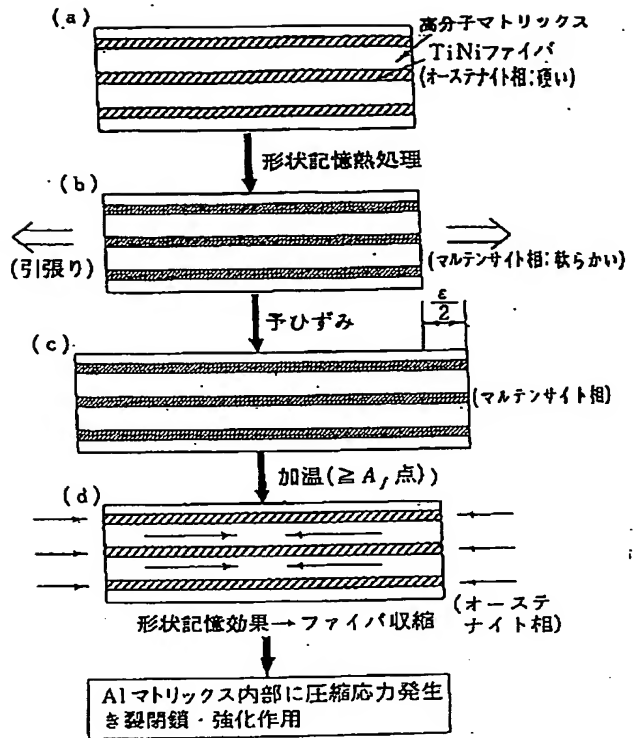
【図1】



【図2】

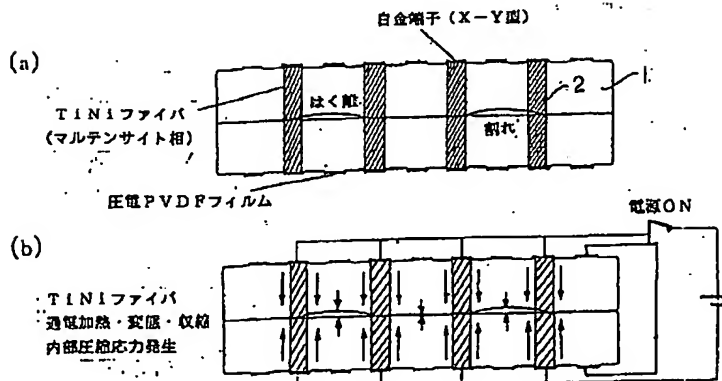


【図4】



【図5】

【図5】



【図3】

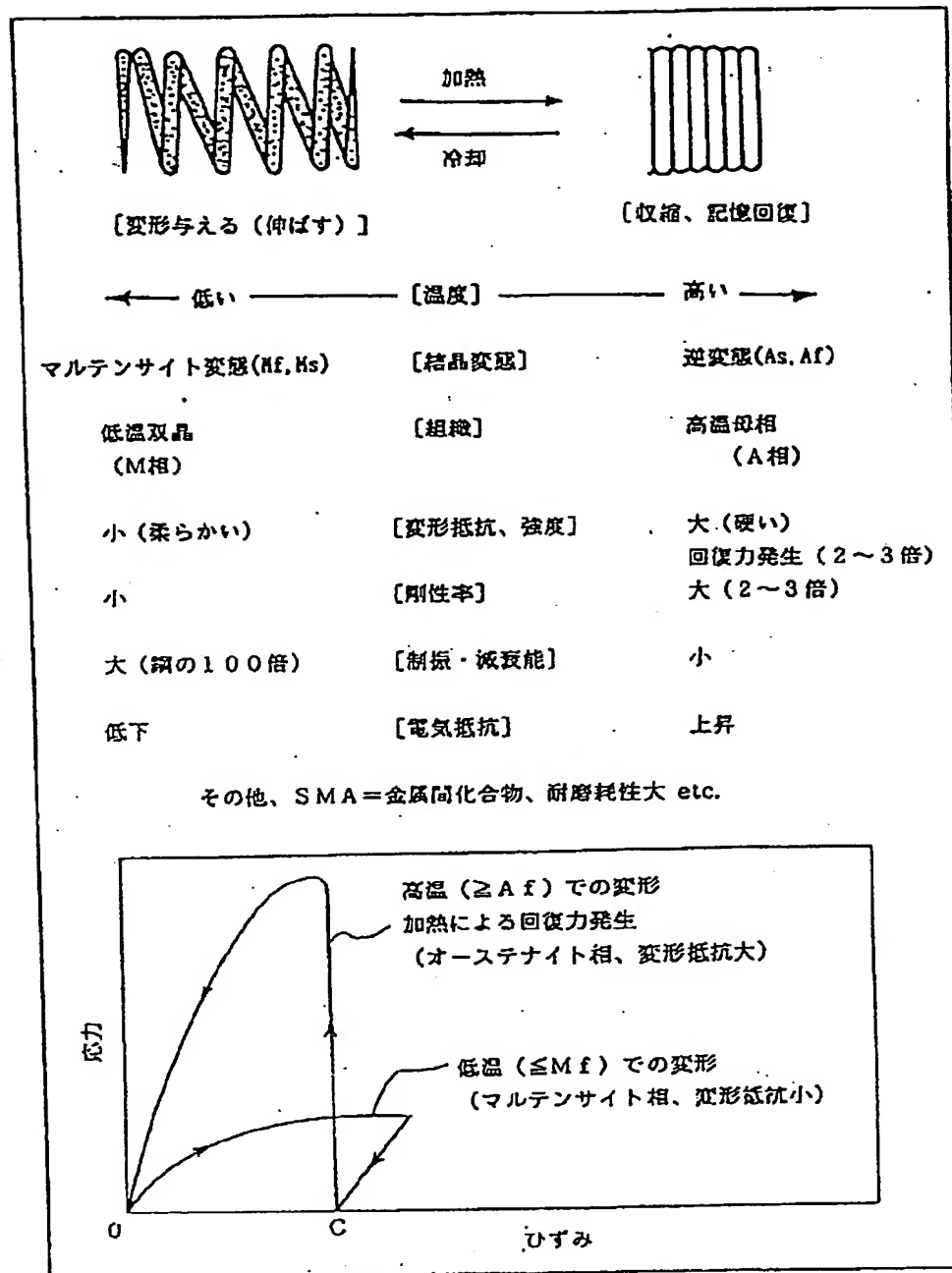
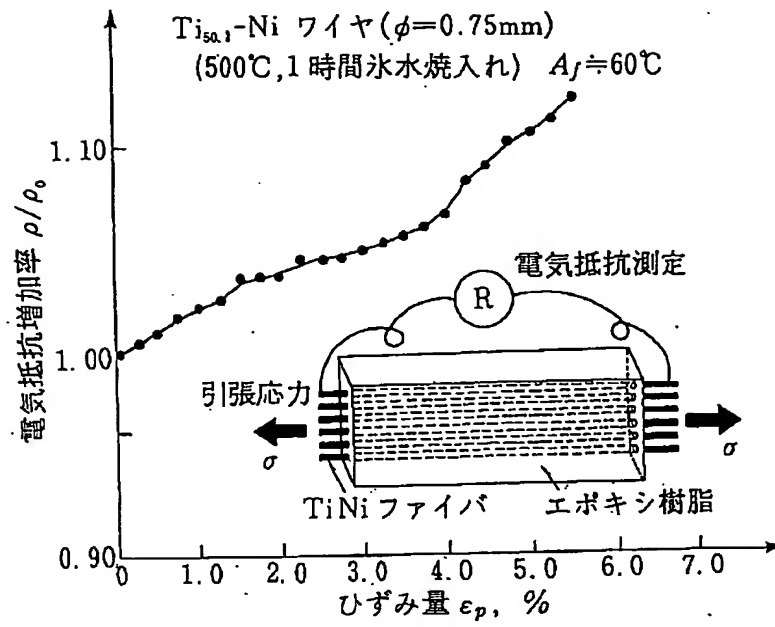


図2 形状記憶合金 (SMA) の温度変化に伴う材料特性

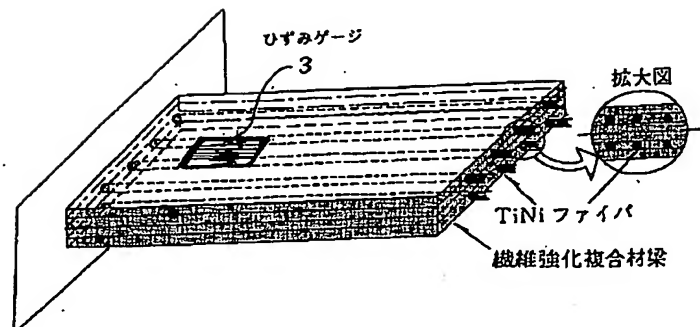
【図6】

【図6】



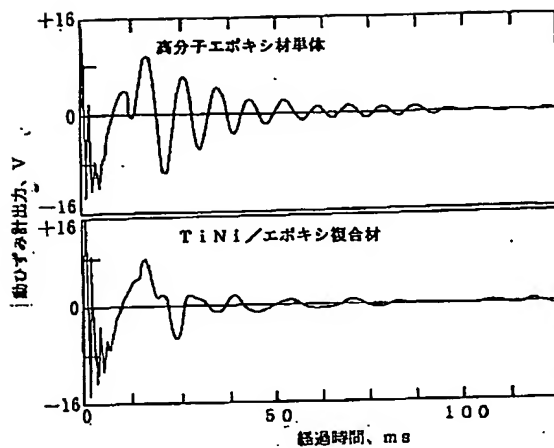
【図7】

【図7】



【図8】

【図8】



【図9】

